

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

cited in the European Search
Report of EP 0111 764 6.8
Yo Ref: 003-135-96 C/YOV
①⑫ Patentschrift

①⑩ DE 44 32 777 C 1

- ②① Aktenzeichen: P 44 32 777.3-43
②② Anmeldetag: 15. 9. 94
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 2. 96

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/02
C 08 L 77/00
C 08 J 5/18
C 09 K 3/16
A 01 G 9/14

// (C08L 23/02,23:04,23:10,23:20)C08L 23/06 (C08L 23/08,31:04)C08L 23/12 (C08L 23/14,53:00,35:00)C08L 23/16,
53/02 (C08L 77/00,71:02)C08J 3/20,3/12,B32B 27/32,27/34,27/28,B65D 65/38
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑦③ Patentinhaber:
A. Schulman Plastics N.V., Bornem, BE

⑦④ Vertreter:
Godemeyer, T., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 53797 Lohmar

- ⑦② Erfinder:
Janssens, Marcel, Dendermonde, BE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 37 28 334 A1

- ⑤④ Polyolefin mit permanenten antistatischen und nicht-taubildenden Eigenschaften, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Polyolefin mit permanenten antistatischen und/oder nicht-taubildenden Eigenschaften, welches 20 bis 50 Gew.-% eines hydrophilen Polyetherblockamids enthält. Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung dieses Polyolefins sowie die Verwendung zur Herstellung von Polyolefinfolien mit verbesserten antistatischen und nicht-taubildenden Eigenschaften.

DE 44 32 777 C 1

DE 44 32 777 C 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyolefin mit permanenten antistatischen und/oder nicht-taubildenden Eigenschaften, ein Verfahren zur Herstellung dieses Polyolefins sowie die Verwendung des Polyolefins und eine Folie, die aus diesem Polyolefin hergestellt wird.

Die DE 37 28 334 A1 beschreibt polyolefinhaltige Polyamidlegierungen aus 20 bis 99,99 Gew.-% eines amorphen niedrig viskosen Copolyamids und 0,01 bis 80 Gew.-% eines modifizierten Copolyolefins, das durch Pfropfung von Ethylen/ α -Olefincopolymeren mit ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Anhydriden erhalten wird.

Polyolefinfolien besitzen den Nachteil, daß sie sich bei der Verarbeitung relativ schnell statisch aufladen und aufgrund dieser statischen Aufladung aneinander haften, was die maschinelle Weiterverarbeitung solcher Folien und beispielsweise das Öffnen von aus diesen Folien hergestellten Tüten erschwert. Um diese statischen Aufladungen zu verhindern, werden den Polyolefinen vor der Verarbeitung antistatische Mittel zugeführt, die die statische Aufladung der hergestellten Produkte unterdrücken.

Weiterhin müssen Polyolefinfolien für Anwendungen, in denen sie transparent sein und bleiben müssen, mit entsprechenden tauverhindernden Mitteln ausgerüstet werden. So ist es beispielsweise bei der Verwendung als Verpackungsmaterial wünschenswert, daß die verpackte Ware für den Verbraucher durch die Verpackungsfolie hindurch sichtbar und gut erkennbar bleibt. Folien mit diesen Eigenschaften werden weiterhin auch für Gewächshäuser verwendet, wo es ebenfalls notwendig ist, daß sie ihre lichtdurchlässigen Eigenschaften dauerhaft behalten. Antitautmittel verhindern, daß in der Verpackung befindliche Feuchtigkeit auf der Innenseite an der Folienoberfläche kondensiert und so die Transparenz der Folie nachteilig beeinflußt.

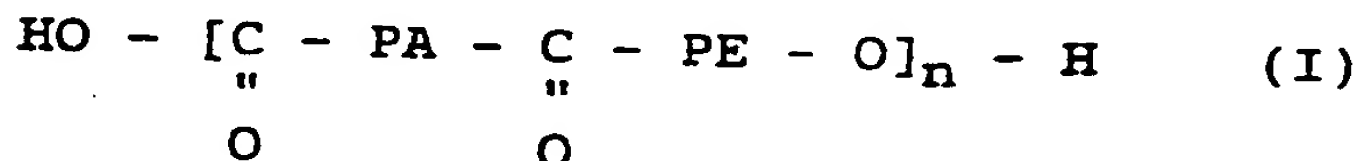
Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, als solche antistatische Mittel ethoxylierte Fettsäureamine mit hohen Molekulargewichten zu verwenden. Besonders bevorzugt sind fettsäurehaltige Substanzen, die eine Kettenlänge von 12 bis 18 Kohlenstoffeinheiten und einen Ethoxyierungsgrad von etwa 2 Mol pro Mol der Substanz besitzen. Als weitere Stoffe können aber auch Stearate wie beispielsweise Glycerolmonostearat verwendet werden.

Als Antitautmittel werden ebenfalls hochmolekulare, langkettige Verbindungen, insbesondere Fettsäureester, verwendet. So werden beispielsweise Glycerolmonooleat und Sorbitolmonolaurat in Polyolefinen für Verpackungsfolien und Polyglycerolester in Polyolefinen für Gewächshausfolien eingesetzt. Diese Substanzen besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus dem Inneren der Folie allmählich an die Oberfläche diffundieren, was zu einer allmählichen Verschlechterung der antistatischen und der Antitau-Eigenschaften der Folie führt.

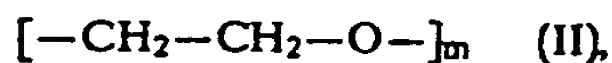
Derartige Diffusionsprozesse führen aber auch zu einer unerwünschten Veränderung der physikalischen und optischen Eigenschaften der Folie. So werden die Folien klebrig; es kommt zu einem sichtbaren Ausblühen von Substanzen, die die Transparenz stört. Auch die antistatischen Eigenschaften solcher Folien werden mit der Zeit ungleichmäßig.

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Polyolefine zur Verfügung zu stellen, die den entsprechend ausgerüsteten Polyolefinen des Standes der Technik überlegen sind. Diese Polyolefine sollen dauerhaft antistatisch und gegen Taubildung ausgerüstet sein und zwar ohne daß diese Substanzen bei aus diesen Polyolefinen hergestellten Folien allmählich an die Oberfläche der Folie diffundieren. Das Ausblühen von Substanzen soll vermieden werden und die Transparenz der aus dem Polyolefin hergestellten Folie erhalten bleiben.

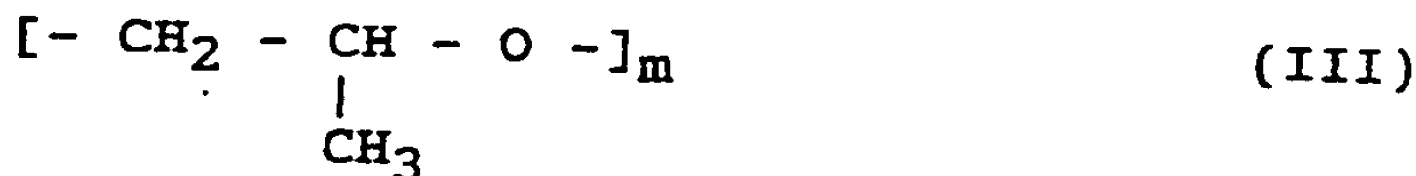
Diese technische Aufgabe wird gelöst durch ein Polyolefin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 20 bis 50 Gew.-% eines hydrophilen Polyetherblockamids enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Polyetherblockamid die Formel I



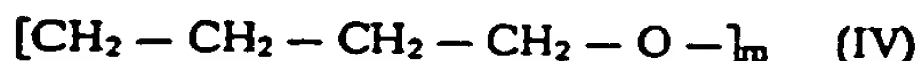
wobei PA das Polyamidsegment und PE das Polyethersegment repräsentiert und $10 \leq n \leq 60$ ist. Als Polyethersegment kann ein Polyether der Formeln II



Formel III



oder Formel IV

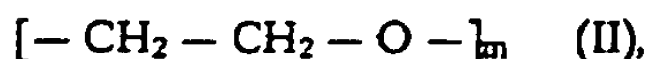


eingesetzt werden, wobei m eine ganze Zahl zwischen 10 und 100 ist. Als Polyamidsegment können Polyamide

ausgewählt aus der Gruppe Polyamid 6; Polyamid 6,6; Polyamid 11; Polyamid 12; Polyamid 6,12; Polyamid 6,11 oder Gemische derselben enthalten sein.

Der Einsatz derartiger Polyetherblockamide ist bei ganz unterschiedlich zusammengesetzten Polyolefinen möglich. So kann das Polyolefin beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte oder auch übliches Polyethylen, Polypropylen-Homopolymer, Polypropylen-Blockcopolymer, Polypropylen-Randomcopolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polybutylen und Polymethylpenten oder ein Gemisch derselben sein. 5

Besonders bevorzugt ist ein Polyetherblockamid, das als Polyamidsegment Polyamid 12 und als Polyethersegment das Segment der Formel II



besitzt, in dem erfindungsgemäßen Polyolefin enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polyolefine können weiterhin als Zusatzstoff 1 bis 20 Gew.-% eines Polyolefinharzes, Polyolefinelastomers oder Styrolelastomers enthalten, wobei diese Substanzen bevorzugt 0,1 bis 5% Maleinsäureanhydrid enthalten. 15

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Maleinsäureanhydrid enthaltenden Verbindungen um Polypropylenharze, Ethylen-Propylen-Elastomer, lineares Polyethylen niedriger Dichte oder ein Styrol-Isopren-Styrol-Elastomer.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolefine erfolgt durch Compoundierung der einzelnen Bestandteile in einem ZSK 30 Zweischnellen-Compoundierer bei 180 bis 240°C. Die Mischung wird nach dem Schmelzen in einem Wasserbad abgekühlt und ggf. granuliert. Das so hergestellte Granulat kann anschließend in Folien jeglicher Dicke überführt werden, in Profile extrudiert werden oder in fertige Artikel spritzgegossen werden. 20

So können beispielsweise Zusammensetzungen hergestellt werden, die 70 Gew.-% Polypropylen und 30 Gew.-% Polyetherblockamid enthalten. Diese besitzen hervorragende dauerhafte antistatische Eigenschaften und sind insbesondere für den Spritzguß geeignet. Zur Herstellung von Folien wird bevorzugt eine Zusammensetzung von 60 Gew.-% Polypropylen und 40 Gew.-% Polyetherblockamid verwendet. Derartige Folien besitzen hervorragende, dauerhaft haltbare antistatische und Antitau-Eigenschaften. 25

Durch den Zusatz von Polyolefinharz oder Polyolefinelastomeren, die Maleinsäureanhydrid in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten, können die mechanischen Eigenschaften derartiger Folien oder Formkörper noch verbessert werden. Dabei werden bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% eines maleinsäureanhydridhaltigen Polypropylens oder 5 bis 15 Gew.-% von maleinsäureanhydridhaltigem Ethylen-Propylen-Elastomer hinzugefügt, wobei eine Menge von 10 Gew.-% besonders bevorzugt ist. Durch Hinzufügung dieser Polymere wird das Amid in die Polyethylen- oder Polypropylenmatrix eingebunden, was überraschenderweise die Verarbeitung eines entsprechenden Polyolefins, wie auch die mechanischen Eigenschaften der Fertigprodukte, besonders den Schlagwiderstand, verbessert. 30 35

Eine typische Anwendung für derartige Polyolefine sind beispielsweise sogenannte biaxial orientierte Polypropylenfilme, wobei das erfindungsgemäße Polyolefin beim Extrudieren in die Außenschicht einer koextrudierten Mehrschichtfolie eingebracht wird. Hierdurch wird eine Folie erhalten, die über eine besonders gute Siegelfähigkeit verfügt, hervorragende optische und antistatische Eigenschaften aufweist sowie keine Diffusion der Additive an die Oberfläche der Folie zeigt. Das erfindungsgemäße Polyolefin ist daher den aus dem Stand der Technik bekannten ähnlichen antistatischen und/oder mit Antitaumitteln ausgerüsteten Polyolefinen erheblich überlegen. 40

Mit dem erfindungsgemäßen Polyolefinen können beispielsweise auch Formkörper, Folien und Extrusionsprodukte hergestellt werden auf der Basis von Polyethylen niedriger Dichte, linearem Polyethylen niedriger Dichte und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer. Diese Materialien sind für Extrusionsverfahren genauso geeignet wie für das Spritzgießen. Die aus diesen Grundmaterialien hergestellten Produkte besitzen ebenfalls hervorragende antistatische und nicht-taubildende Eigenschaften. 45

Somit kann das erfindungsgemäße Polyolefin in idealer Weise zur Herstellung von Polyolefinfolien mit verbesserten antistatischen und nicht-taubildenden Eigenschaften verwandt werden. Aus dem Polyolefin können so Folien jeglicher Dicke und beliebige Formkörper hergestellt werden, die hervorragende physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften besitzen. 50

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. In diesen Beispielen werden aus den erfindungsgemäßen Polyolefinen verschiedene Produkte hergestellt und deren Eigenschaften mit denen aus herkömmlich ausgerüsteten Polyolefinen verglichen. 55

Beispiele

Vergleichsbeispiele 1 und 2, Beispiele 1 bis 8

Es werden verschiedene Polypropylene hergestellt. Die Zusammensetzung der Polypropylene gibt Tabelle 1 wieder. Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 enthalten Polypropylene des Standes der Technik, die bisher bekannte Antistatizmittel und Antitauittel enthalten, nämlich ethoxylierte Fettsäureamine. In den Beispielen 1 bis 8 wurden diese durch das Polyetherblockamid gemäß der Erfindung ersetzt. Aus diesen Polypropylenen werden biaxial orientierte Polypropylenfolien (boPP-Folien) und Formkörper hergestellt. Dabei wurden in den Beispielen 1, 2 und 3 boPP-Folien mit einer Wandstärke von 20 µm und in den Beispielen 4 bis 8 Zusammensetzungen zum Spritzgießen hergestellt. Bei diesen einzelnen Produkten wurde jeweils der Oberflächenwiderstand in Ohm, der Ladungsabfall in Sekunden, die Oberflächeneigenschaften und die Izod-Kerbschlagfestigkeit in J/m ermittelt. 60 65

telt.

Tabelle 1

	V1	V2	1	2	3	4	5	6	7	8
PP Homopolymer	99,15	99,55	80	-	-	80	60	-	-	-
PP Randomcopolymer	-	-	-	70	60	-	-	-	-	-
Block-copolymer	-	-	-	-	-	-	-	50	55	60
Polyetherblockamid	-	-	20	30	40	20	35	60	35	35
PP m 1 % MAH	-	-	-	-	10	-	5	-	10	-
EP Elastomer 1 % MAH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Armostat ^R 600	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
Atmer ^R 129	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oberflächenwiderstand	11	10	11	11	11	11	11	11	11	11
Entladungszeit (s)	3	1	2	2	3	5	6	3	4	5
Oberflächeneigenschaften	G	G + B	C	C	C	C	C	C	C	C
Izod-Kerbschlagzahl (I/m)	-	-	-	-	-	5	13	14	20	32

PP = Polypropylen
Atmer^R = Glycerolmonostearat
Der Oberflächenwiderstand wurde in Ohm gemessen. Die Ziffern geben den Exponenten zur Basis 10 an.
G = schmierig
B = ausgeblüht
C = rein

MAH = Maleinsäureanhydrid
EP = Ethylen - Propylen
Armostat^R = C₁₈ ethoxyliertes Amin
V = Vergleichsbeispiel

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei Ausrüstung des Polypropylens mit den herkömmlichen fettsäurehaltigen Aminen oder Stoffen wie Glycerolmonostearat nur schlechte Oberflächeneigenschaften erzielt werden. Bei Ausrüstung der Folien gemäß Beispiel 1, 2 und 3 mit Polyetherblockamid bleiben der Oberflächenwiderstand und die Entladungszeit weitgehend konstant, währenddessen die Oberflächeneigenschaften gegenüber dem Stand der Technik der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wesentlich verbessert werden. Das gleiche gilt für die Beispiele 4 bis 8, die Zusammensetzungen zeigen, die zum Spritzguß geeignet sind. Auch hier wird durch die Zugabe von Polyetherblockamid ein hervorragender Oberflächenwiderstand, eine gute Entladungszeit und positive Oberflächeneigenschaften sowie eine hervorragende Kerbschlagfestigkeit erreicht.

Vergleichsbeispiele 3 und 4, Beispiele 9 und 10

Die folgenden Beispiele zeigen Zusammensetzungen und Anwendungen der erfindungsgemäßen Polyolefine für Verpackungszwecke im Vergleich zu denen des Standes der Technik. Die aus diesen Polyolefinen hergestellten Folien werden zum Vergleich ihrer Eigenschaften einem Kalttautest ("cold-fog test") unterzogen. Es werden Folien einer Dicke von etwa 30 µm hergestellt. Diese Folien werden über einem oben offenen Glascontainer, der in einer Höhe von 1 cm mit Wasser gefüllt ist, fixiert und in einen Kühlschrank gelegt. Das Entstehen von Tau wird in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Ein schlechter Film zeigt sofortige Taubildung auf der Innenseite der Folie, die zum Wasser gewandt ist. Eine gute Folie für Verpackungszwecke zeigt für mindestens vier Wochen keine Taubildung. Die folgende Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung und Eigenschaften der untersuchten Folien.

Tabelle 2

	V3	V4	9	10
LDPE	99	99	80	65
Glycerolmonooleat	1	-	-	-
Sorbitolmonolaurat	-	1	-	-
Polyetherblockamid	-	-	20	30
LLDPE (1 % MAH)	-	-	5	-
Kalttautest (Wochen)	4	4	> 12	> 12
Oberflächeneigenschaften	VG, S	G	C	C

LDPE = Polyethylen niedriger Dichte

LLDPE = lineares Polyethylen niedriger Dichte

MAH = Maleinsäureanhydrid

VG = sehr schmierig G = schmierig S = klebrig

C = rein

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Folien aus den erfindungsgemäßen Polyolefinen eine etwa dreimal geringere Neigung zur Taubildung aufweisen als die der Vergleichsbeispiele 3 und 4. Weiterhin besitzen sie erheblich bessere Oberflächeneigenschaften.

Vergleichsbeispiel 5, Beispiele 11 und 12

Nachfolgend wurden aus den erfindungsgemäßen Polyolefinen einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 3 Folien hergestellt zur Verwendung in Gewächshäusern. Es wurde eine Folie einer Dicke von 180 µm hergestellt mit einer Länge von 1 m und einer Breite von 30 cm. Mit diesen Folien wurde ein Heißtautest ("hot-fog-test") durchgeführt. Dazu wird die Folie über einem Rahmen in verschiedenen Winkeln fixiert. Auf diese Art und Weise kann die Taubildung in Abhängigkeit des Winkels, mit dem die Folie auf dem Gewächshaus fixiert ist, festgestellt werden. Übliche Winkel sind 45°, 60° und 90° zur Basis des Gewächshauses. Die relative Luftfeuchtigkeit wird auf 100% eingestellt, und die Außentemperatur beträgt 21°C. Der unten offene Rahmen mit der darauf gespannten Folie wird über einen Container mit Wasser gesetzt, wobei die Wassertemperatur zwischen 21 und 34°C liegt, um die Temperaturen eines Tag- und Nachtzyklus, der je 12 Stunden beträgt, zu simulieren. Eine schlechte Folie zeigt Ausblühen, was unerwünscht ist, da es die Lichtdurchlässigkeit der Folie vermindert. Weiterhin zeigt eine schlechte Folie eine Taubildung in einem Zeitraum von weniger als einer Woche. Eine gute Folie zeigt kein Ausblühen und einen Antitauereffekt für eine Minimalzeit von 6 Monaten, was einer Haltbarkeit der Antitau-Eigenschaften von 3 Anbauperioden entspricht. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Folien sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	V5	11	12
EVA - 14 %	97	65	55
Polyglycerolester	3	-	-
Polyetherblockamid	-	35	40
LLDPE (1 % MAH)	-	-	5
Oberflächeneigenschaften	B	C	C
Heißtautest (Monate ohne Taubildung)	3	8	8

LLDPE = lineares Polyethylen niedriger Dichte

MAH = Maleinsäureanhydrid

EVA-14 % = Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 14 % Vinylacetat

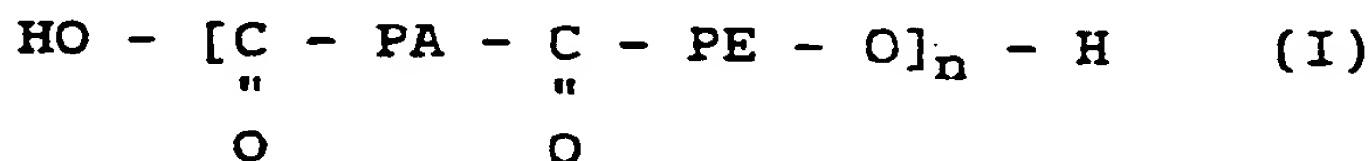
V = Vergleichsbeispiel

B = Ausblühen C = rein

Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäß zusammengesetzten Polyolefine mit einem Anteil von Polyetherblockamiden, den mit den üblichen Polyglycerolestern ausgerüsteten Polyolefinen erheblich überlegen sind und bessere Oberflächeneigenschaften und Antitau-Eigenschaften besitzen. Die Folie, hergestellt aus der Zusammensetzung gemäß Vergleichsbeispiel 5 mit Polyglycerolester, zeigt ein erstes Ausblühen bereits nach einem Monat. Die Folie, die mit Polyetherblockamiden hergestellt wurde, zeigt selbst nach 8 Monaten kein Ausblühen. Damit sind die aus dem erfindungsgemäßen Polyolefin hergestellten Folien denen des Standes der Technik bezüglich ihrer antistatischen und nicht-taubildenden Eigenschaften erheblich überlegen.

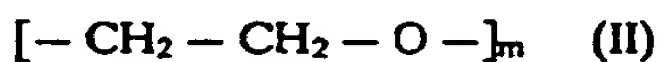
Patentansprüche

1. Polyolefin mit permanenten antistatischen und/oder nicht-taubildenden Eigenschaften **dadurch gekennzeichnet**, daß es 20 bis 50 Gew.-% eines hydrophilen Polyetherblockamids enthält.
2. Polyolefin nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyetherblockamid die Formel I



besitzt und PA das Polyamidsegment und PE das Polyethersegment angibt und $10 \leq n \leq 60$ ist.

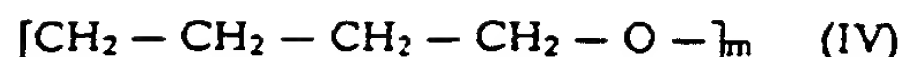
3. Polyolefin nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyethersegment ein Polyether der Formel II,



der Formel III



oder der Formel IV



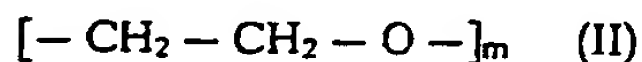
ist und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 ist.

4. Polyolefin nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamidsegment ausgewählt ist aus der Gruppe Polyamid 6; Polyamid 6,6; Polyamid 11; Polyamid 12; Polyamid 6,12; Polyamid 6,11.

5. Polyolefin nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolefin ein Polyethylen, Polypropylen-Homopolymer, Polypropylen-Blockcopolymer, Polypropylen-Randomcopolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polybutylen oder Polymethylpenten enthalten ist.

6. Polyolefin nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolefin ein Polyethylen niedriger Dichte oder ein lineares Polyethylen niedriger Dichte enthalten ist.

7. Polyolefin gemäß Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamidsegment Polyamid 12 ist und das Polyethersegment die Formel II



besitzt und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 ist.

8. Polyolefin nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyolefinharz oder Polyolefinelastomer oder ein Styrolelastomer in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% enthalten ist, wobei diese Substanzen jeweils 0,1 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid enthalten.

9. Polyolefin nach Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß das Maleinsäureanhydrid enthaltende Polyolefin ein Polypropylenharz, ein Ethylen-Propylen-Elastomer oder ein lineares Polyethylen niedriger Dichte oder ein Styrol-Isopren-Styrol-Elastomer ist.

10. Verfahren zur Herstellung des Polyolefins gemäß Ansprüchen 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in einer Compoundiereinrichtung gemischt und bei 180 bis 240°C geschmolzen werden, in einem Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert werden.

11. Verwendung der Polyolefine gemäß Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Polyolefinfolien mit verbesserten antistatischen und nicht-taubildenden Eigenschaften.

- Leerseite -